

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000052641 A**

(43) Date of publication of application: **22.02.00**

(51) Int. Cl

**B41M 5/00**  
**D06M 13/513**  
**D21H 19/10**  
**D21H 17/07**  
**D21H 27/00**  
**// D06M101:06**

(21) Application number: **10224719**

(22) Date of filing: **07.08.98**

(71) Applicant: **KEIWA INC SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **IGARASHI TAKEOKI**  
**MATSUMURA KAZUYUKI**

(54) **LOW ELASTIC PRINTING PAPER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a printing paper, the elasticity and deformation of which are remarkably reduced even when this printing paper is employed in an ink jet printer, in which a water-base ink is employed, or in a laser printer, in which heating is performed for fixing.

**SOLUTION:** Cellulose fibers of this low elastic printing

paper are at least partially covered with a gel, which is obtained by means of a sol-gel method from a hydrolyzable silane or from its partial hydrolyzate. The covering of the cellulose fibers is performed through the paper making method in a sol solution including the hydrolyzable silane or its partial hydrolyzate or through the coating or impregnation of the sol solution on or in the printing paper.

**COPYRIGHT: (C)2000,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-52641  
(P2000-52641A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-コ-ド* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
D 0 6 M 13/513		D 0 6 M 13/513	
D 2 1 H 19/10		D 2 1 H 27/00	
17/07		D 2 1 H 1/34	A
27/00		3/12	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-224719	(71) 出願人	000165088 恵和株式会社 大阪府大阪市東淀川区上新庄1丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年8月7日 (1998.8.7)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(72) 発明者	五十嵐 丈起 東京都中央区日本橋人形町3-1-17 日本橋石井ビル3階
		(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低伸縮性印刷用紙

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットプリンターのように水性インキを用いたり、レーザープリンターのように定着用に加熱したりする場合でも、伸縮や変形が著しく低減された印刷用紙を提供する。

【解決手段】 低伸縮性印刷用紙は、加水分解性シラン又はその部分加水分解物からゾルーゲル法により得られたゲルによりセルロース繊維が少なくとも部分的に被覆されている。セルロース繊維の被覆は、加水分解性シラン又はその部分加水分解物を含有するゾル液中で抄紙するか、ゾル液を印刷用紙に塗布又は含浸することにより行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解性シラン又はその部分加水分解物からゾルゲル法により得られたゲルによりセルロース繊維が少なくとも部分的に被覆されていることを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

【請求項2】 請求項1に記載の低伸縮性印刷用紙において、前記加水分解性シランの一部が窒素含有有機基を有することを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の低伸縮性印刷用紙において、前記加水分解性シラン又はその部分加水分解物からなるゾル液により前記セルロース繊維を少なくとも部分的に被覆した後でゲル化したことを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

【請求項4】 請求項3に記載の低伸縮性印刷用紙において、前記ゾル液が(a) 下記一般式(1)：



(ただしYは窒素含有有機基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の置換又は無置換の一価の炭化水素基（置換基を有する\*

\*場合窒素原子を含有しない）であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、mは0又は1である。）により表される窒素含有有機基を有する第一の加水分解性シラン又はその部分加水分解物100重量部と、(b) 下記一般式(2)：



(ただしR<sup>3</sup>は炭素数1～8の置換又は無置換の一価の炭化水素基（置換基を有する場合窒素原子を含有しない）であり、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、nは0、1又は2である。）により表される第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することにより得られた有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

【請求項5】 請求項4に記載の低伸縮性印刷用紙において、前記第一の加水分解性シランが

【化1】



からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

【請求項6】 請求項4又は5に記載の低伸縮性印刷用紙において、前記第二の加水分解性シランがSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及びCH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の低伸縮性印刷用紙において、前記加水分解性シラン又はその部分加水分解物を含有するゾル液中で抄紙するか、前記ゾル液を印刷用紙に塗布又は含浸することにより、前記セルロース繊維を少なくとも部分的に被覆したことを特徴とする低伸縮性印刷用紙。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェットプリンターやカラーレーザープリンター等により印刷しても変形が著しく少ない低伸縮性印刷用紙に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 最近インクジェットプリンターやカラーレーザープリンター等

が低コスト化し、各種の印刷用に広く使用されている。これらのプリンターによる印刷物に優れた鮮明度、光沢感等を付与するために、いわゆる専用紙が市販されている。インクジェットプリンターの場合、専用紙は紙の表面に平滑なインク受容層を形成したもので、インクが滲まずに綺麗に発色するようになっている。このためにはインク受容層を支持する紙製基材は十分な吸湿性を有するが、紙の一般的性質として吸湿すると延びて波打ちや凸凹等を起こすので、紙を比較的厚手とする必要がある。またレーザープリンター、特にカラーレーザープリンターの場合でも、高温の定着工程による変形を防止するために、やはり紙を比較的厚手とする必要がある。

【0003】 しかしながら、印刷用紙を厚くすると用紙がかさばるのみならず、用紙コストが上昇する。その上、レーザープリンターの場合、紙を厚くすると定着性が低下するという問題が生じる。

【0004】 このような問題を解決するために、紙に樹脂を含浸させることも考えられるが、吸湿性と耐伸縮性とを併せ持つ樹脂はなく、例えばエポキシ樹脂等の含浸では耐伸縮性に優れているが吸湿性が消失し、またポリビニルアルコール等の吸水ポリマーの含浸では吸湿性に

・優れているが耐伸縮性が向上しない。また紙以外の繊維（例えばガラス繊維）を添加することも考えられるが、紙に特有の優れた印刷性が劣化する恐れがある。

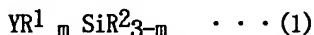
【0005】従って本発明の目的は、インクジェットプリンターのように水性インキを用いたり、レーザープリンターのように定着用に加熱したりする場合でも、伸縮や変形が著しく低減された印刷用紙を提供することである。

【0006】

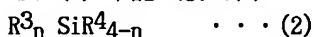
【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、加水分解性シラン又はその部分加水分解物からゾルゲル法により得られたゲルにより印刷用紙のセルロース繊維を少なくとも部分的に被覆することにより、インクジェットプリンター、カラーレーザープリンター等による印刷に使用しても伸縮や変形が著しく低減されることを発見し、本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明の低伸縮性印刷用紙は、加水分解性シラン又はその部分加水分解物からゾルゲル法により得られたゲルによりセルロース繊維が少なくとも部分的に被覆されていることを特徴とする。

【0008】本発明の好ましい一実施例によれば、低伸縮性印刷用紙に含有されているゲルは、(a) 下記一般式(1)：



（ただしYは窒素含有有機基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の置換又は無置換の一価の炭化水素基（置換基を有する場合窒素原子を含有しない）であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、mは0又は1である。）により表される窒素含有有機基を有する第一の加水分解性シラン又はその部分加水分解物100重量部と、(b) 下記一般式(2)：



（ただしR<sup>3</sup>は炭素数1～8の置換又は無置換の一価の炭化水素基（置換基を有する場合窒素原子を含有しない）であり、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、nは0、1又は2である。）により表される第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することにより得られた有機ケイ素化合物を含有するゾル液から得られる。

【0009】

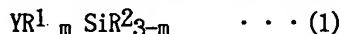
【発明の実施の形態】[1] ゾル液の調製

(1) ゲル生成成分

ゲル生成成分としては、(a) 窒素原子を含有する第一の加水分解性シラン又はその部分加水分解物100重量部と、(b) 窒素原子を含有しない第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解して得られる有機ケイ素化合物が好ましい。

【0010】(A) 第一の加水分解性シラン

第一の加水分解性シランは、目的とする有機ケイ素化合物を水溶性にするために用いる成分であり、1種又は2種以上を適宜選択して使用することができ、またその部分加水分解物を用いることもできる。第一の加水分解性シランとしては、下記一般式(1)：

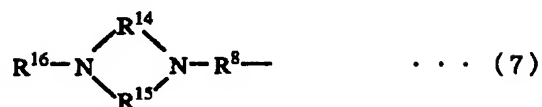
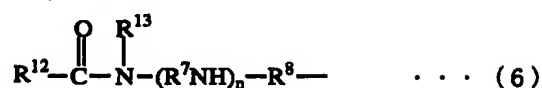
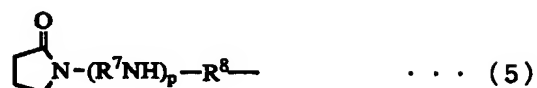
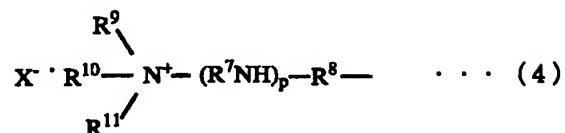
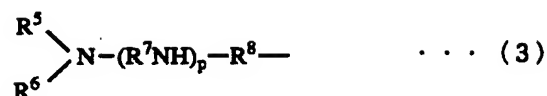


（ただしYは窒素含有有機基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の置換又は無置換の一価の炭化水素基（置換基を有する場合窒素原子を含有しない）であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、mは0又は1であり、好ましくは0である。）により表されるものが好ましい。

【0011】(a) 窒素含有有機基Y

窒素含有有機基Yとしては、例えば下記式(3)～(7)により示されるもの：

【化2】

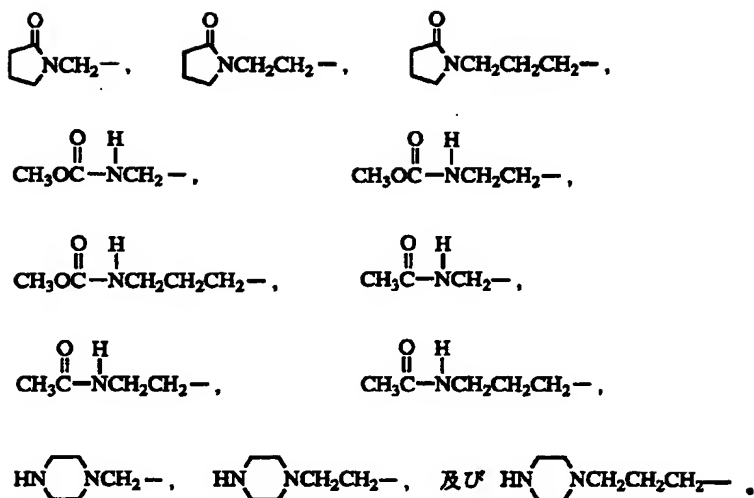


(ただしR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>9</sup>～R<sup>13</sup> 及びR<sup>16</sup> はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の一価の炭化水素基であり (R<sup>12</sup> は炭素数1～8のアルコキシ基でも良く、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、及びR<sup>12</sup>とR<sup>13</sup> はそれぞれ同一でも異なってもよい。)、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>14</sup> 及びR<sup>15</sup> は炭素数1～8の二価の炭化水素基であり (R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、及びR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup> はそれぞれ同一でも異なってもよい。)、Xはハロゲン原子であり、pは0～3の整数である。) が挙げられる。炭素数1～8の一価の炭化水素基は下記R<sup>1</sup>と同じで良い。また炭素数1～8の二価の炭化水素基としてはアルキレン基等が挙げられる。

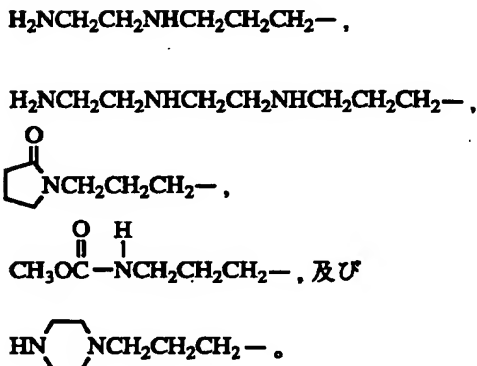
【0012】窒素含有有機基Yの具体例としては、下記のもの挙げられる。H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, Cl<sup>-</sup> · (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, Cl<sup>-</sup> · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,

【0013】

【化3】



【0014】 これらの中では以下のものが好ましい。  
【化4】



【0015】 (b) 一価の炭化水素基<sup>R1</sup>  
R<sup>1</sup>は炭素数1~8の置換又は無置換の一価の炭化水素基であり、置換基を有する場合には窒素原子を含有しない。アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の無置換一価の炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換した例えばハロゲン化アルキル基等の置換一価の炭化水素基が挙げられるが、置換基は窒素原子を含まないものである。具体的には、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>等が例示される。

【0016】 (c) アルコキシ基又はアシロキシ基<sup>R2</sup>  
炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基<sup>R2</sup>の具体

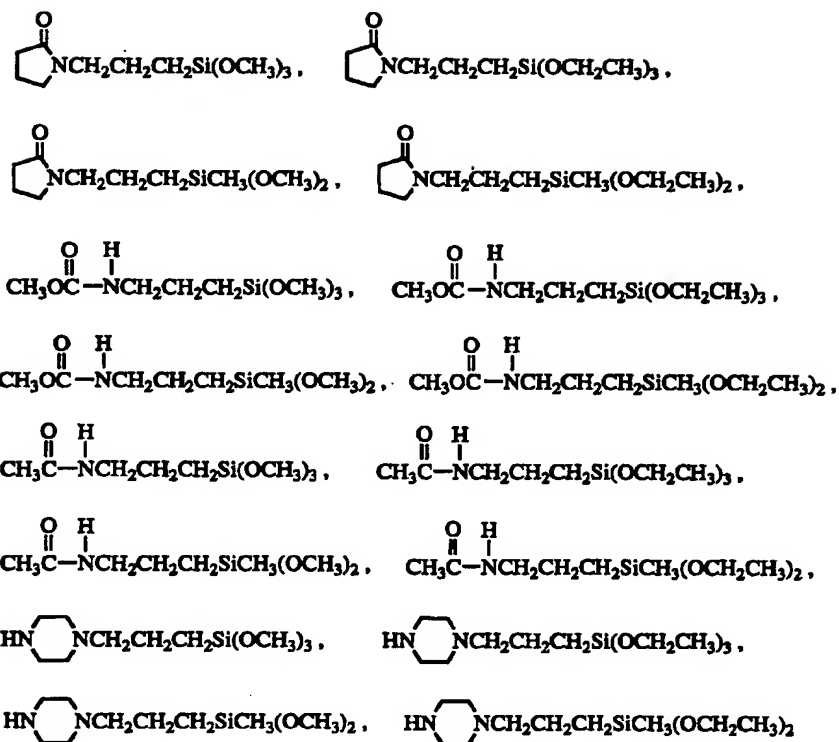
例としては、-OCH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>、-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-OCOCH<sub>3</sub>、-OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>等が例示される。

【0017】 (d) 例示

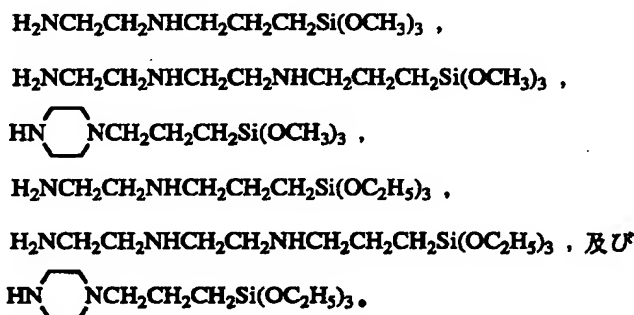
窒素原子を含有する第一の加水分解性シランとしては、下記のもの为例示することができる。H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>1</sub><sup>-</sup>·(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>1</sub><sup>-</sup>·(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>1</sub><sup>-</sup>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-)N + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>1</sub><sup>-</sup>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-)N + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、

【0018】

【化5】



【0019】 これらの中で下記に示すものが特に好ましい。 \* 【化6】



【0020】 (B) 第二の加水分解性シラン  
第二の加水分解性シランは、下記一般式(2)  

$$\text{R}^3_n \text{SiR}^4_{4-n} \quad \dots (2)$$

(ただしR<sup>3</sup>は炭素数1~8の置換又は無置換の一価の炭化水素基(置換基を有する場合窒素原子を含有しない)であり、R<sup>4</sup>は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、nは0、1又は2である。)により表される。

【0021】 (a) 一価の炭化水素基R<sup>3</sup>  
R<sup>3</sup>は炭素数1~8の置換又は無置換の一価の炭化水素基であって、置換基を有する場合には窒素原子を含有しな

40 い。R<sup>3</sup>はR<sup>1</sup>と同じで良く、具体的には-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>等が例示される。

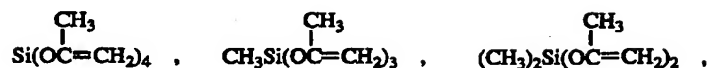
【0022】 (b) アルコキシ基又はアシロキシ基R<sup>4</sup>  
R<sup>4</sup>は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、-OCH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>、-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-OCOCH<sub>3</sub>、-OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>等が例示される。

50 【0023】 (c) 例示

第二の加水分解性シランとしては、下記のものを例示することができる。

\* 【0024】

\* 【化7】



【0025】これらのなかで、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、又は $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 等が特に好ましい。またこれらの部分加水分解物を使用することもできる。

#### 【0026】(C) 混合比

第一の加水分解性シラン又はその部分加水分解物と第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物との混合比は、前者を100重量部として、後者が5~200重量部であり、より好ましくは10~150重量部である。第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物が5重量部未満であるとシリカ成分が不十分であり、また200重量部を超えるとアルカリ領域での安定性が低下する。

#### 【0027】(2) 溶媒

上記加水分解性シラン又はそれらの部分加水分解物からゾルーゲル法によりゾル液の主剤となる有機ケイ素化合物を得る場合、溶媒として水を使用するが、必要に応じて親水性有機溶媒を添加するのが好ましい。親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケ

トン類、グリセリン、ジエチレングリコール等のグリコール類等を挙げることができる。

#### 【0028】(3) 添加剤

印刷性を向上するために、ゾル液の安定性等に悪影響を与えない範囲内で、各種の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、サイジング剤、ポリビニルアルコール等の吸水ポリマー、保湿剤、紫外線吸収剤、消泡剤、界面活性剤等が挙げられる。保湿剤として、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を挙げることができる。

#### 【0029】(4) ソルーゲル法

第一又は第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物からゾルーゲル法により有機ケイ素化合物のゾル液を生成する方法としては、以下のものが挙げられる。

①第一及び第二の加水分解性シラン又はそれらの部分加水分解物を水系溶媒（有機溶媒を含有しても良い）中に滴下する方法、

②第一及び第二の加水分解性シラン又はそれらの部分加水分解物中に水を滴下する方法、



③第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物を水系溶媒に滴下し、次いで第一の加水分解性シラン又はその部分加水分解物を滴下する方法、及び

④第一の加水分解性シラン又はその部分加水分解物を水系溶媒に滴下し、次いで第二の加水分解性シラン又はその部分加水分解物を滴下する方法等。ソル液の安定性の観点から、特に①の方法が望ましい。

#### 【0030】(5) 濃度

ソル液の濃度は、ゲル生成成分（加水分解性シラン又はその部分加水分解物）の合計100重量部に対して溶媒量が50～10,000重量部とするのが好ましく、100～5,000重量部とするのがより好ましい。溶媒量が50重量部より少ないと印刷用紙への塗布又は含浸が困難となり、また10,000重量部より多いと印刷用紙に塗布又は含浸しても伸縮性の低下作用が不十分である。ソル液の濃度はソルゲル法の後適宜水を添加することにより調整することができる。

#### 【0031】(2) 印刷用紙

印刷用紙としては通常のコピー用紙を使用することができ、その坪量は50～130 g/cm<sup>2</sup>程度、例えば52.3～129 g/cm<sup>2</sup>で良い。印刷用紙に本発明のソル液を塗布又は含浸した後で、必要に応じて公知の表面処理を行っても良い。

#### 【0032】(3) ソル液によるセルロース繊維の被覆

##### (1) 塗布法

##### (A) 塗布液の調製

上記方法により得られた有機ケイ素化合物を含有する水性ソル液に必要なに応じて水を添加することにより濃度調整し、かつ必要に応じて増粘剤を添加することにより粘度調整する。またソル液の粘度及び安定性等に影響を与えない範囲で、白土、サチンホワイト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン等を添しても良い。また印刷用紙に吸水性及び柔軟性を付与するために、ポリビニルアルコール等の吸水性ポリマーを添加しても良い。

##### 【0033】(B) 塗布

ソル液の塗布は、抄紙工程の後、例えばサイジング工程で行っても良いし、乾燥後に行ってもよい。塗布の場合にはソル液の濃度は比較的高くするのが好ましく、例えば10～67重量%程度とするのが好ましい。ソル液の塗布量は、固形分基準で0.01～20g/m<sup>2</sup>とするのが好ましい。ソル液の塗布は印刷用紙の片面又は両面に対して各種の塗工機、例えばブラシコータ、エアナイフコータ、ロール・コータ等を用いて行い、トンネルドライヤー等を通過させることにより乾燥させるのが好ましい。

#### 【0034】(2) 含浸法

##### (A) 含浸液の調製

含浸法の場合、ソル液の濃度は比較的低くするのが好ましく、例えば1～10重量%程度とするのが好ましい。

##### 【0035】(3) 含浸

ソル液の含浸は印刷用紙の抄紙工程で行うのが好ましいが、サイジング工程で行っても良いし、乾燥後に行ってもよい。ソル液の含浸量は、固形分基準で0.01～20g/m<sup>2</sup>とするのが好ましい。含浸後に、各種の表面処理を行っても良い。

#### 【0036】(4) コーティング

インクジェットプリンター用を使用する場合、印刷の鮮明度を向上するために、ゲル被覆した後で表面にコーティングを施しても良い。コーティング剤としては、公知のものを使用することができるが、例えばポリビニルアルコール、アクリル樹脂、シリカ微粒子、ポリビニルピロリドン及び四級アミンからなる組成とか、シリカアエロジル、アクリル樹脂及びポリアセタール樹脂からなる組成等が好ましい。

#### 【0037】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0038】合成例1

水120g (6.67 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200 mlの反応器に入れ、攪拌しながら44.4 g (0.2 mol) のH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 及び15.2 g (0.1 mol) のSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の混合物を室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から56℃に液温が上昇した。更にオイルバスにより60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取付け、液温を98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物Iの水溶液137 gを得た。水溶液中の不揮発分 (105℃/3時間) は27.3%であった。

#### 【0039】合成例2

水120g (6.67 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200 mlの反応器に入れ、攪拌しながら33.3 g (0.15 mol) のH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 及び22.8 g (0.15 mol) のSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の混合物を室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から53℃に液温が上昇した。更にオイルバスにより60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取付け、液温を98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物IIの水溶液117 gを得た。水溶液中の不揮発分 (105℃/3時間) は27.5%であった。

#### 【0040】合成例3

水120g (6.67 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200 mlの反応器に入れ、攪拌しながら55.6 g (0.25 mol) のH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 及び10.4 g (0.05 mol) のSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の混合物を室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から49℃に液温が上昇した。更にオイルバスにより60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取付け、液温を98℃まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物IIIの水溶液137 gを得た。水溶液中の不揮発分 (105℃/3時間) は31.1

%であった。

#### 【0041】合成例4

水120g (6.67 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200 mlの反応器に入れ、攪拌しながら66.6 g (0.30 mol) の $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  及び4.1 g (0.03 mol) の $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の混合物を室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から49℃に液温が上昇した。更にオイルバスにより60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取付け、液温を98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物IVの水溶液149 gを得た。水溶液中の不揮発分 (105℃/3時間) は28.7%であった。

#### 【0042】合成例5

水120g (6.67 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200 mlの反応器に入れ、攪拌しながら53.0 g (0.2 mol) の $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  及び13.6 g (0.1 mol) の $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の混合物を室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から55℃に液温が上昇した。更にオイルバスにより60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取付け、液温を98℃まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物Vの水溶液151 gを得た。水溶液中の不揮発分 (105℃/3時間) は33.3%であった。

#### 【0043】合成例6

水120g (6.67 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200 mlの反応器に入れ、攪拌しながら49.6 g (0.2 mol) の下記シラン：

【化8】



及び13.6 g (0.1 mol) の $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の混合物を室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から43℃に液温が上昇した。更にオイルバスにより60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取付け、液温を98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物VIの水溶液131 gを得た。水溶液中の不揮発分 (105℃/3時間) は31.0%であった。

#### 【0044】実施例1

坪量64g/m<sup>2</sup>の普通紙に各合成例1～6により製造したソル液 (有機ケイ素化合物I～VIの水溶液) をコーターにより10g/m<sup>2</sup>の量で塗布し、加熱ロール間を通すことにより乾燥させた。得られたゲル被覆用紙 (サンプルNo. 1～6) はいずれも平滑であった。

【0045】各ゲル被覆用紙に対して、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、シリカ微粒子、ポリビニルピロリドン及び四級アミンからなるコーティング剤を塗布した。得られたコート紙に対して、キャノン (株) 製のイ

ンクジェットプリンター (BJC-430J) により、カラーインク (BC-21e) を用いてカラー印刷を行い、インクが乾燥した後の印刷用紙の変形及び印刷の鮮明度を肉眼により観察した。変形及び鮮明度の評価基準は以下の通りである。またゲルを被覆せずに上記と同様にコートした普通紙に対しても同じ試験を行った (サンプルNo. 7)。それぞれの試験結果を下記表1に示す。

#### 【0046】(1) 印刷用紙の変形

○：凹凸等の変形が全くなかった。

△：若干凹凸が生じた。

×：著しい凹凸が認められた。

#### 【0047】(2) 印刷の鮮明度

○：非常に鮮明で、滲み等が全くなかった。

△：若干滲みが認められた。

×：著しい滲みが認められた。

#### 【0048】

サンプルNo.	表1		
	有機ケイ素化合物	変形	鮮明度
1	I	○	○
2	II	○	○
3	III	○	○
4	IV	○	○
5	V	○	○
6	VI	○	○
7	— <sup>(1)</sup>	△	○

注：(1) ソル液の塗布なし。

【0049】以上の結果から、本発明のソル液を塗布しゲル化した後でコートした普通紙はインクジェットプリンターにより印刷した時でも変形が起こらず、また印刷の鮮明度も一般のコート紙と変わらないことが分かった。これに対して、一般のコート紙 (サンプルNo. 7) では、印刷後に若干凹凸が生じた。

#### 【0050】実施例2

各合成例1～6により製造したソル液 (有機ケイ素化合物I～VIの水溶液) を水により20倍に希釈し、その中で抄紙を行い、加熱ロール間を通すことにより乾燥させて、坪量64g/m<sup>2</sup>の印刷用紙を作製した。得られたゲル被覆用紙 (サンプルNo. 8～14) は平滑であった。

【0051】各ゲル被覆用紙に対して、実施例1と同様にしてコーティングを行った後に、インクジェットプリンター (BJC-430J) によりカラーインク (BC-21e) を用いてカラー印刷を行い、インクが乾燥した後の印刷用紙の変形及び印刷の鮮明度を肉眼により観察した。またゲルを被覆せずに上記と同様にコートした普通紙に対しても同じ試験を行った (サンプルNo. 14)。変形及び鮮明度の評価基準は実施例1と同じである。結果を下記表2に示す。

#### 【0052】

表2

サンプルNo.	有機ケイ素化合物	変形	鮮明度
8	I	○	○
9	II	○	○
10	III	○	○
11	IV	○	○
12	V	○	○
13	VI	○	○
14	— <sup>(1)</sup>	△	○

注：(1) ソル液の含浸なし。

【0053】以上の結果から、本発明のソル液中で抄紙しゲル化した後でコートした普通紙はインクジェットプリンターにより印刷した時でも変形が起こらず、また印刷の鮮明度も一般のコート紙と変わらないことが分かった。これに対して、一般のコート紙（サンプルNo. 14）では、印刷後に若干凹凸が生じた。

#### 【0054】実施例3

坪量64g/m<sup>2</sup>の普通紙に各合成例1～6により製造したソル液（有機ケイ素化合物I～VIの水溶液）をコーターにより10g/m<sup>2</sup>の量で塗布し、加熱ロール間を通すことにより乾燥させた。得られたゲル被覆用紙（サンプルNo. 15～20）はいずれも平滑であった。

【0055】各ゲル被覆用紙に対して、キャノン（株）製のカラーレーザープリンター（LBP-2035PS）によりカラー印刷を行い、印刷用紙の変形を肉眼により観察した。変形の評価基準は実施例1と同じである。またゲルを被覆せずに上記と同様にコートした普通紙に対しても同じ試験を行った（サンプルNo. 21）。それぞれの試験結果を下記表3に示す。

#### 【0056】

表3

サンプルNo.	有機ケイ素化合物	変形
15	I	○
16	II	○
17	III	○
18	IV	○
19	V	○
20	VI	○
21	— <sup>(1)</sup>	×

注：(1) ソル液の塗布なし。

【0057】以上の結果から、本発明のソル液中を塗布しゲル化した後でコートした普通紙はカラーレーザープリンターにより印刷した時でも変形が起こらないことが分かった。これに対して、一般のコート紙（サンプルNo. 21）では、印刷後に凹凸が生じた。

#### 【0058】実施例4

各合成例1～6により製造したソル液（有機ケイ素化合物I～VIの水溶液）を水により20倍に希釈し、その中で抄紙を行い、加熱ロール間を通すことにより乾燥させて、坪量64g/m<sup>2</sup>の印刷用紙を作製した。得られたゲル被覆用紙（サンプルNo. 22～27）は平滑であった。

【0059】各ゲル被覆用紙に対して、カラーレーザープリンター（LBP-2035PS）によりカラー印刷を行い、印刷用紙の変形を肉眼により観察した。変形の評価基準は実施例1と同じである。またゲルを被覆せずに上記と同様にコートした普通紙に対しても同じ試験を行った（サンプルNo. 28）。それぞれの試験結果を下記表4に示す。

#### 【0060】

表4

サンプルNo.	有機ケイ素化合物	変形
22	I	○
23	II	○
24	III	○
25	IV	○
26	V	○
27	VI	○
28	— <sup>(1)</sup>	×

注：(1) ソル液の含浸なし。

【0061】以上の結果から、本発明のソル液中で抄紙しゲル化した後でコートした普通紙はカラーレーザープリンターにより印刷した時でも変形が起こらないことが分かった。これに対して、一般のコート紙（サンプルNo. 28）では、印刷後に凹凸が生じた。

#### 【0062】

【発明の効果】以上に詳述した通り、本発明の低伸縮性印刷用紙は、印刷用紙中のセルロース繊維の表面に加水分解性シラン又はその部分加水分解物からゾルーゲル法により得られたゲルを被覆してなるので、吸水時や加熱時に伸縮したり変形したりすることが非常に低減されている。そのためインクジェットプリンターやカラーレーザープリンター等により印刷しても、伸びやカール、凹凸等の変形が著しく少ない。本発明は普通紙に対しても適用できるので、インクジェットプリンターやカラーレーザープリンター用の専用印刷用紙の低コスト化に寄与する。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

識別記号

FI

テマコード(参考)

// D06M 101:06

D21H 5/00

Z

(72)発明者 松村 和之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1-10 信

越化学工業株式会社シリコン電子材料技

術研究所内